

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-125181

(43)Date of publication of application : 26.09.1980

(51)Int.Cl.

C09K 3/18
// C03C 17/28

(21)Application number : 54-032378

(71)Applicant : WAKO PURE CHEM IND LTD
KOIKE KAGAKU KK

(22)Date of filing : 22.03.1979

(72)Inventor : OOTANI MICHIIITO
TAKAHASHI KENJI
SATO SEIGO
TANAKA MIKIAKI
MIYAGAWA TSUTOMU
YAMAGUCHI OSAMU

(54) ANTIFREEZING AGENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an antifreezing agent which forms a protective layer having excellent adhesive properties, water resistance and wind resistance on the surface of an object, obtd. by incorporating polyacrylic acid and salt thereof into a mixt. of water and specified alcohol.

CONSTITUTION: A mixt. of water and at least one alcohol selected from lower primary alcohols such as methyl alcohol or ethyl alcohol, polyhydric alcohols such as alkylene glycol and ether alcohols such as ether alcohol of ethylene glycol is blended with 0.01W10wt% of polyacrylate contg. (meth) acrylic acid of not less than 50wt%. The blend and a propellant are enclosed in a closed vessel.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑯ 公開特許公報 (A)

昭55—125181

⑮ Int. Cl.³
C 09 K 3/18
// C 03 C 17/28識別記号
厅内整理番号
7229—4H
6625—4G

⑯ 公開 昭和55年(1980)9月26日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑯凍結防止剤

⑯特 願 昭54—32378
 ⑯出 願 昭54(1979)3月22日
 ⑯發明者 大谷道仁
 東京都目黒区目黒4の14の42
 ⑯發明者 高橋顯二
 八千代市米本1359米本団地4の
 37の403
 ⑯發明者 佐藤征吾
 鴻巣市栄町3の27
 ⑯發明者 田中幹見

浦和市別所2の13の3
 ⑯發明者 宮川力
 川越市笠幡2090番地21号
 ⑯發明者 山口修
 狭山市青柳63番地新狭山ハイツ
 26の205
 ⑯出願人 和光純薬工業株式会社
 大阪市東区道修町3丁目10番地
 ⑯出願人 小池化学株式会社
 東京都墨田区錦糸3丁目2番7
 号

明細書

1. 発明の名称

凍結防止剤

2. 特許請求の範囲

(1) ポリアクリル酸又はその塩を含有して成る凍結防止剤

(2) 低級一価アルコールなどの一価アルコール、アルキレングリコールなどの多価アルコール、エテレングリコール系エーテルアルコールなどのエーテルアルコール、のうち少なくとも1の化合物又はこれらと水を含有する特許請求の範囲第1項記載の凍結防止剤。

(3) 噴射剤とともに密閉容器に封入してなるスプレー(エアゾール)型の特許請求の範囲第1項記載の凍結防止剤

3. 発明の詳細な説明

本発明は、鉄、銅、合金などの金属、合成樹脂

などの樹脂、ガラスなどの固体状の物体の表面(以下、固体表面といふ)に水分が凍結するのを防止する目的で当該表面に保護層を形成するための組成物(以下、凍結防止剤といふ)即ち凍結防止剤に関するものである。

従来、本発明でいう凍結防止剤に相当するようなものは無く固体表面に凍結した水分例えば霜や氷などは、アルコール主成分の氷解剤(解氷剤)を使用してこれを氷解しているが、一度氷結した氷結面(凍結面)はこれを氷解剤を使用して完全に融解させることは極めて困難なことである。

また、グリセリン、ポリエチレングリコール、エテレングリコール、低級アルコール、高級アルコール、流動パラフィン、シリコンオイル、不乾性油等の単独又はこれらを単に混合するか或はこれらの単独又は混合物と水とを混合したものを予め固体表面に塗布して凍結防止剤として使用する

ことが考えられるがこの場合はこれらの成分のうち水溶性成分は衣類等の水分によつて洗されてしまい、結果として塗布された薬剤はその組成が全く変化し又は残されておらず、凍結防止剤としての性能を發揮しない。また、水に不溶性の成分は、水より比重が軽いものが置換作用によつて固体表面上に於て水と置換し、水分が固体表面に不均一に密着し、部分的に凍結してしまう。そうして一旦凍結してしまうと、これは通常の除去方法では容易に除去することができない。

さらに、固体表面に塗布した成分は通常の除去方法によつては除去後も固体表面上に残留し、当該固体表面に係る固体状の物体が透明な又はこれに近い通常は板状であるもの（以下、透明固体といふ）であるときは、乱反射の原因となつて、その透視性を極めて悪いものとする原因となつていだ。

- 3 -

約0.1～5重量%程度用い通常は必要に応じて溶媒の存在下アゾ系、過酸化物系、レドックス系などの重合開始剤の存在下に自体公知の重合方法により重合させ又は得られた重合体に塩基を加え塩とするものであり、複数個の重合可能不飽和末端基を有するポリ不飽和化合物の例をあげると例えばデビニルベンゼン、デビニルナフタレンの様な、多數の不飽和結合を有する炭化水素、ポリブタジエン及び他の非架式鎖状の脂肪族共役デエン重合体の類を低分子量の（溶解性の）重合されたデエン類、エチレンクリコールデアクリレート、エチレンクリコールデメタアクリレート、クリセリルデー及びトリーアクリレート、アルリルアクリレート、メタアルリルメタアクリレート、クロナルクリレート、アルリルシンナメート、デアルリルオキザレートデアルリルフタレート、モノアルリルマレエートデアルリルマレエート、デアル

本発明者らは、上記欠点に鑑み既往研究の結果、ポリアクリル酸又はその塩を用いると上記欠点は悉く解消するのみならず、極めて優れた凍結防止剤が得られることを見出だし、本発明を完成するに至つた。

即ち、本発明は、ポリアクリル酸又はその塩を含有して成る凍結防止剤である。

本発明に係るポリアクリル酸又はその塩は、アクリル酸若しくはメタクリル酸又はこれらの混合物、及び、複数個の重合可能不飽和末端基を有するポリ不飽和化合物、又は、これらとこれらの二種の単量体と共に重合し得る少なくとも一の他のモノオレフィン型不飽和單量体、とからなる架橋共重合体又はその塩であつて、アクリル酸若しくはメタクリル酸又はこれらの混合物を通常少なくとも約50重量%程度、複数個の重合可能不飽和末端基を有するポリ不飽和化合物を通常少量例えば

- 4 -

リルマロネート、デアルリルアルリルマロネート、デー及びトリーアルリルシトラート及び他物質の様なデー及び多不飽和エステル： $\alpha-\beta-\text{イソブロピリデンブロピオン酸}$ 、 $\alpha-\beta-(2-\text{プロペニル})\text{ブロピオン酸}$ 及び他の多不飽和酸、アクリル酸無水物、メタアクリル酸無水物及び他の多不飽和酸無水物、デビニルエーテル、デアルリルエーテル、~~デアルリルエーテル~~、デメタアルリルエーテル、デアルリルエチレンクリコールエーテル、ジアルリルジエチレンクリコールエーテル、デアルリル及びトリアルリルクリセロールエーテル、デアルリル-1,2-ブロバンデオールエーテル、デアルリル-3-ブテン-1,2-デオールエーテル、1-フエニル-1,2,3-ブロバントリオールのデアルリル及びトリアルリルエーテル、デアルリル-1,5-ナフタレンデメチロールエーテル、デートリー及びテトラーアルリル-1,4,5,8-

ナフタレンテトロールエーテル、エリスリトール、ベンタエリスリトール、アラビトール、イオデトール、マニトール、ソルビトール、イノシトル、ラフィノーゼ、葡萄糖、蔗糖等を含む炭水化合物及び所謂糖アルコールの様な多価アルコールから製造された分子量2乃至7以上のアルケニルエーテル基を含有するビニル、アルリル、メタアルリル及びクロチルポリエーテルの如き多不飽和エーテル、デビニルケトン、デアルリルケトン(デ-2-フロベニルケトン)及び他の多不飽和ケトン及び半エーテル即ちアルリル- β -アルリルオキシプロピオネート及びアルリルメタアクリル酸、半エステル即ちモノアルリルマレート、トリアルリルベンタエリスリトールエーテルの様な多価アルコールの部分アルリルエーテル、ヘキサアルリルトリメチレントリスルホンの様な硫黄含有化合物及びその他の1種以上の官能基を含有

- 7 -

ルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-第三ブチルアクリルアミド、ステレン、エチレン、イソブチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メチルアクリレート、エチルアクリレート、フロビルアクリレート、ブチルアクリレート、アミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘプチルアクリレート、オクチルアクリレート、メチルメタクリレート、メチルエタクリレート、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、イソブロベニルアセテート、イソブロベニルプロピオネート、イソブロベニルブチレート、ビニルベンゾエート、イソブロベニルベンゾエート、ビニルビリジン、ビニルクロライド、ビニルブロマイド、ビニリデンクロライド、ビニリデンブロマイド、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ローブチルビニルエーテル、

する多不飽和化合物を包含し、トリアリルホスフェート、ジアリルモノ水素ホスフェート、ジメタリルモノ水素ホスフェート、ジアリルモノメチルホスフェート、ジアリルモノフェニルホスフェート、ジアリルモノ(4-エチルフェニル)ホスフェート、ジアリルモノベンジルホスフェート、および対応するホスファイト、アリルホスフェートおよびホスファイト、トリアリルホスフェートおよびトリアリルホスファイトを包含するものであり、アクリル酸若しくはメタクリル酸又はこれらの混合物、及び、複数個の重合可能不飽和末端基を有するポリ不飽和化合物、の二種の単量体と共に重合し得る少なくとも一の他のモノオレフィン型不飽和单量体の例をあげると例えはメタクリル酸、アクリル酸、クロロアクリル酸、マレイン酸、フマール酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸の如きa・ β -不飽和カルボン酸、アクリ

- 8 -

メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、メチルイソブロベニルケトン、ジメチルマレート、ジエチルマレート、ジメチルフマレート、ジエチルフマレートなどがあげられ、アクリル酸若しくはメタクリル酸またはこれらの酸の混合物と、複数個の重合可能不飽和末端基を有するポリ不飽和化合物少量(たとえば全共重合体重合を基準として約0.5ないし2.5重量%)との架橋共重合体である種々の合成樹脂が現在知られていて、たとえば米国特許第2798068号明細書にはアクリル酸またはメタクリル酸と、少なくとも4個の炭素原子および少なくとも3個のアルコール性水酸基を有する多価アルコールのビニル、アリルまたはメタリルエーテル少量との架橋共重合体が記載されており、またその特許明細書には、好ましいポリアルケニルポリエーテル単量体はポリアリルサクロースおよびポリアリルベンタエリトリツ

- 9 -

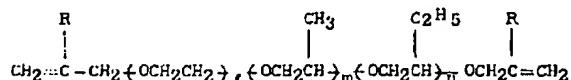
ト(サクロースまたはペンタエリトリット各分子当たり平均少なくとも約3個のアリル基を含み、かつアリル基がサクロースまたはペンタエリトリットにエーテル結合によつて結合しているものが一番好ましい)であると記載されていて、米国特許第2858281号明細書には、ジオレフイン好ましくは共役ジエンのNa-またはK重合によつて得られる重合体状の、かつベンゼンに溶ける生成物である架橋剤モノマーを含むアクリル酸共重合体が記載されていて、上記重合体状架橋剤モノマーは樹中に非常に多くの1・2構造を含み、すなわち、アクリル酸と共に重合し得る複数個のCH₂-側鎖を含み、米国特許第2958679号明細書にはアクリル酸と、ポリアリルまたはポリメタリルトリメチレントリスルホンとの架橋共重合体が記載されていて、米国特許第2985631号明細書にはアクリル酸と、ポリビニル、ポリアリ

ルまたはポリメタリルシランもしくは対応するすず化合物(好ましくはテトラアリルまたはテトラビニルシランもしくはすず化合物が好ましい)との共重合体が記載されている。

本発明に係るポリアクリル酸又はその塩は好ましくはオレフイン系不飽和カルボン酸を架橋剤を使用して重合させることにより又は得られた重合物と塩基とから容易に得ることができます。その例をあげると前記の例のほか公知のポリアクリル酸好ましくは特公昭53-5711に記載のポリアクリル酸などがあげられる。即ち、本発明に係るポリアクリル酸又はその塩は、公知の方法に従い、好ましくは、オレフイン系不飽和カルボン酸であつて、少なくともひとつの活性な炭素一炭素間オレフイン系二重結合及び少なくともひとつのカルボキシル基を含む。換言すれば、該オレフィン系二重結合が単量体分子中のカルボキシル基に

- 11 -

対しα・β位間に存在するか、又は末端メチレン基として存在する、重合し易い例例えば、アクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸、クロロアクリル酸、シアノアクリル酸、α-フェニルアクリル酸、α-ベンジルアクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、ソルビン酸及びその他のオレフイン系不飽和カルボン酸なる群から選ばれた1種又は2種以上の混合物を、架橋剤として一般式



(式中Rは水素またはメチル基を示し、I、II、nは0 < I + m + n ≤ 500を満足する数を示す。但し、Rが水素を示しかつn = 0の場合に限り、I + m = 1を満足する数を除く。)

で示される化合物を使用して、通常は油類及びアゾ系、過酸化物系、レドツクス系などの重合開始

- 12 -

剤の存在下に、例えば30°C~90°Cで重合させることにより又は得られた重合体に塩基例えは水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム等の無機塩基やトリエタノールアミン、ドデシルアミン、トリエチルアミン等の有機塩基などを加えることにより容易に得ることができます。

本発明の凍結防止剤を得るためには、ポリアクリル酸又はその塩と自体公知の不凍液例えはグリセリン、ポリエチレングリコール、エチレングリコール、低級アルコール、高級アルコール、流動パラフィン、シリコンオイル、不乾性油等の有機化合物の単独又は単なる混合物か或は場合によつてはこれらと水との混合物とを混合すればよい。これらポリアクリル酸又はその塩と混合する不凍液としては、低級一価アルコールなどの一価アルコール、アルキレングリコールなどの多価アル

コール、エチレングリコール系エーテルアルコールなどのエーテルアルコール、のうち少なくとも1の化合物を含有し場合によつてはこれらと水を含有させたものが好ましい。なお、ポリアクリル酸又はその塩の含有量は、通常、全体の0.01~1.0重量%程度である。

一価アルコールはメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコールなどの炭素数1乃至5の一価アルコールなどの他ヨードアルコールなどであり、アルキレングリコールはエチレングリコール、プロピレングリコールなどの1,2-グリコール、トリメチレングリコール、ヨーブチレングリコール、2-メチル-2,4-ベンタンジオールなどの1,3-ブチジオール、テトラメチレングリコール、Y-ベンチレングリコール、1,4-ヘキサンジオールなどの1,4-グリコール、ベンタメチレングリコールなどの1,

- 15 -

テル、ジエチレングリコールモノエチルアルコールなどのジエチレングリコールモノアルキルエーテル、トリエチレングリコール、などエチレングリコール系エーテルアルコール、グリセリン-1-メチルエーテル、グリセリン-2-メチルエーテル、グリセリン-1-エチルエーテル、グリセリン-1-ブロピルエーテル、グリセリン-1-イソアミルエーテル、グリセリン-1,2-ジメチルエーテル、グリセリン-1,3-ジエチルエーテル、グリセリン-1-エチル-2-ブロピルエーテル、1,2-メチレンクリセリン、1,3-メチレンクリセリンなどのメチレングリセリン、1,2-エチリデングリセリン、1,3-エチリデングリセリンなどのエチリデングリセリン、1,2-イソブロピリデンクリセリン、1,3-イソブロピリデンクリセリンなどのイソブロピリデンクリセリン、1,2-ベンジリデンクリセリン、1,3-ベンジリデンクリセリンなどのベンジリデンクリセリンな

5-グリコールなどのアルキレングリコールなどであり、その他多価アルコールとしてはグリセリン、1,2,3-ブタントリオール、1,2,3-ベンタントリオールなどのモノアルキルグリセリン、2-メチル-2,3,4-ブタントリオールなどのジアルキルグリセリンなどのアルキルグリセリンなどの三価アルコール、エリトリット、トレヒット、ベンタエリトリットなどの四価アルコール、アドニット、アラビット、キシリットなどの五価アルコール、アリット、タリット、ソルビット、マンニット、イジット、ズルシットなどの六価アルコール、ヘブチット、オクチット、ノニット、デシットなどであり、エーテルアルコールとしてはエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのエチレングリコールモノアルキルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエー

- 16 -

とのグリセリンアセタール及びケタールなどのグリセリン系エーテルアルコールなどである。

ポリアクリル酸は、通常、その塩として使用され、必要に応じてそのPHを調整して使用されるが、塩となし又はPHを調整するために使用する塩基性化合物を例示すると、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの水酸化アルカリ金属、アンモニア、ヒドラジンなどの塩基性無機化合物、モノメチルアミン、モノエチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、イソブロピルアミン、ダイソブロピルアミン、ローブチルアミン、ロージブチルアミン、ヨートリブチルアミン、イソブチルアミン、ジイソブチルアミン、第二ブチルアミン、ロアミルアミン、ジアミルアミン、トリアミルアミン、第二アミルアミン、第二ヘキシルアミン、2-エチルブチルアミン、ローヘブチルアミン、2

エチレンジアミン、
-エチルヘキシルアミン、ジオクチルアミン、ブ
ロビレンジアミン、ジエチレントリアミン、テト
ラエチレンベンタミン、アニリン、モノメチルア
ニリン、ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、
N-モノ-クローブチルアニリン、N,N-ジ-エチ
ルアニリン、N-モノアミルアニリン、p-
第三アミルアニリン、N,N-ジアミルアニリン、
N,N-ジ-第三アミルアニリン、ロートルイジン、
ロークロルアニリン、シクロヘキシルアミン、ジ
シクロヘキシルアミン、ジエチルベンジルアミン
、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン
、エチルモノエタノールアミン、ローブチルモノ
エタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、
ジエチルエタノールアミン、エチルジエタノール
アミン、ローブチルジエタノールアミン、ジ-カ
-ブチルエタノールアミン、トリイソプロパンオ
ルアミン、イソプロパンオールアミン、モルフォリ

ン、N-メチルモルフォリン、N-エチルモルフォ
リン、フェニルモルフォリン、オキサゾリジン、
N-メチルオキサゾリジン、ピリジン、α-ビコ
リン、β-ビコリン、δ-ビコリン、2,4-ルチ
ジン、2,6-ルチジン、キノリン、インキノリン
などの塩基性有機化合物などである。なお、pH
は必要に応じて酸性、中性又はアルカリ性の任意
のpHに調整される。

本発明の凍結防止剤は、次に述べるとおり、凍
結防止剤として極めて優れたものである。

(1)凍結防止のための保護層を、通常は膜状のもの
として、容易に形成させることができて、この
形成された膜状の保護層（以下、保護膜といふ）
は長時間均一に保持される。即ち、保護膜の厚さ
や形成の変化は事实上無いといつてよく、固体表
面を垂直としたときの流れや疊れも無い。又、耐
水性や耐風性もよく、固体表面との密着性もよい。

- 19 -

(2)保護層の凍結防止効果は極めて低温であつても
も効果的に保持される。即ち、冰点下10℃以下
の自然条件に於ても霜や氷などの水分は固体表面
に凍結しない。又、保護膜の平滑性もよい。

(3)保護層は、必要に応じてこれを固体表面から
通常の除去方法によつて容易に除去することができ
、透明固体の表面を保護するときは、除去後の
透明固体の透視性も極めてよく、乱反射も生じな
い。

(4)人体に対する安全性が高い。

(5)凍結防止の目的で保護の対象となる固体表面
は、特に制限されず、広汎であり、極めて応用範
囲の広いものである。即ち、当該固体はその種類
を問はず、金、銀、ガラス、樹脂などいすれのもの
でもよい。

(6)本発明の凍結防止剤は、その応用面や利用面
についても鉄道、航空、船舶関係などにとどまら

- 20 -

ず、ホテル、家庭用品などにも応用或は利用でき
、極めて広汎な分野に於て有用である。

(7)本発明の凍結防止剤は、これを乗物例えは列
車、航空機、船舶、自動車等の視界を確保するた
めの透明固体例えは自動車のフロントガラス等に
使用する場合は、特に優れた効果を發揮する。即
ち、例えは、本発明の凍結防止剤を乗用車等のフ
ロントガラスに予め塗布しておくと、冬期又は降
霜期、夜間に長時間野外駐車しても、夜霧等の大
気中の水分がフロントガラス面上に凍結すること
はないし、これを通常の除去方法例えはワイパー
作動によつて容易に除去することができるばかり
でなく、除去したあとのフロントガラス上の剤剤
の残留もないので透視性がよく、対向車のライト
等を受けても乱反射せず、フロントガラスの視界
が極めて良好に確保され、ドライバーは安全に運
転をすることができる。

本発明の、結防止剤を用いて固体表面に保護層を形成させるためには、通常は、当該保護防止剤を固体表面に塗布する。

本発明の保護防止剤は、噴射剤とともに密閉容器に封入レスプレー（エアゾール）型のものとして使用するのが好ましい。本発明の保護防止剤は冬期の使用や野外での使用が多い場合、すばやく、短時間で、保護防止の効果を与える、均一な塗布が要求される。しかるに、本発明の保護防止剤を与える組成物は、フロントガラスなどの固体表面上には、ハケ塗り、ブラシ塗り、垂らし塗り等の塗布法があるも、均一塗布が容易ではないばかりでなく、塗布用具の用意さらにはその管理が必要となる。

ここに、本発明の保護防止剤をエアゾール化することにより、上記の欠点をすべて解消し、誰でも、手詰に、均一な、塗布が可能になる。よつて

- 23 -

0部、プロピレンクリコール150部を混合溶解し、ポリアクリル酸樹脂（ハイビスワコ-103和光純業工業製）2部を加えホモミキサー（特殊機械工業製）で充分攪拌後トリエチルアミン2部を加えて均一で濁糊状原液を得た。得られた原液のブルツクフィールド回転粘度計20 rpmで求めた粘度は14000cpsであった。

実施例2.

実施例1.と同様にエタノール100部エチレンクリコール200部ヘキシレンクリコール150部の均一溶液にハイビスワコ-105 1部を加えラウリルアミン3部で中和し粘度8900cpsの保護原液を得た。

実施例3.

実施例1.と同様にエタノール150部及びエチレンクリコール、ジエチレンクリコール、ヘキシレンクリコール各100部の均一溶液にカーボボ

、エアゾールのための諸条件である。缶詰、ゴムバッキン、樹脂パーツの検討を加え、さらに、使用噴射剤を選定することにより、安定性のあるエアゾール容器を完成させた。

なお、本発明の保護防止剤はそのまま氷解剤（解氷剤）又は油膜除去剤として用いても極めて優れた効果を奏するものである。即ち、これらの用途に本発明の保護防止剤を使用する場合は、固体表面の油分例えは氷解剤に含有される有機化合物（例えはアルコール系溶剤など）等の除去性に於て極めて優れこれを事実上完全に除去することができるので、例えは透明固体の表面に氷結した水分を氷解するため用いるときは、除去後の透明固体の透視性も極めてよく、乱反射も生じない。

以下に実施例を示す。

実施例1.

メタノール200部、エチレンクリコール10

- 24 -

ール934（米国グッドリッヂ社製ポリアクリル酸樹脂）3部を加えモルホリン3部で中和し粘度7300cpsの濁糊原液を得た。

実施例4.

実施例1.と同様にメタノール、エタノール、プロピレンクリコール各150部カーボボール940 2部を加えモルホリン2部で中和し粘度12500cpsの濁糊原液を得た。

実施例5.

実施例1.と同様にメタノール250部エチレンクリコール50部ヘキシレンクリコール100部水50部にハイビスワコ-105 4.5部を加えホモミキサーで充分攪拌後10%水酸化ナトリウム溶液18部を加えて中和しPH7.5粘度9800cpsの濁糊原液を得た。

実施例6.

実施例1.と同様にエタノール200部、プロピ

レングリコール 50 部 ジエチレングリコール 50 部、ハイドロキシレングリコール 50 部及び水 100 部にハイビスワコール 104.3 部を加えトリエチルアミン 3.5 部で中和し pH 7.8 粘度 7200 cps の凝固原液を得た。

実施例 7.

実施例 1. と同様にエタノール 100 部、エチレングリコール 50 部 プロピレングリコール 30 部 ジエチレングリコール 120 部、2-ノテル-2-3,4-ブタントリオール 50 部及び水 100 部にハイビスワコール 103.4.5 部を加えトリエタノールアミン 7 部で中和し pH 8.3 粘度 11500 cps の凝固原液を得た。

実施例 8.

実施例 1. ～ 7. で得られた凝固原液をエアゾール缶に充填した後常法により各種噴射剤を充填してエアゾール組成液を調製した。これを自動車のフ

ロントガラスに噴射塗布し夜間凍冷下（最低気温 水点下 12°C）屋外に放置して塗布液の透視性ガラス面での塗膜保持性凍結（着氷）防止効果、拭き取り性及び拭き取り後のガラスの透視性を比較したその結果を表 1 に示す。

表 1

番	原 液		噴 射 剤		透視性	塗膜保持性	凍結防止効果	拭取性	透視性
	種類	充填量	種類	充填量					
1	実施例1の原液	60部	フロンガス	40部	良好	良好	良好	良好	良好
2	2.	60	40		■	■	■	■	■
3	3.	60	40		■	■	■	■	■
4	4.	60	ジメチルエーテル	40	■	■	■	■	■
5	5.	60	40		■	■	■	■	■
6	6.	60	40		■	■	■	■	■
7	1.	80	炭酸ガス	20	■	■	～	■	■
8	2.	80	20		■	■	■	■	■
9	3.	55	液化石油ガス	45	■	■	■	■	■
10	4.	55	45		■	■	■	■	■

- 27 -

本凍結防止剤を塗布した部分は原液が均一に塗布され、後放置後も塗膜を形成しており、霜の付着（氷結）は全く認められなかつた。拭き取り性も良好で拭き取り後のフロントガラスの透視性も良好であつた。本凍結防止剤を塗布しなかつた部分は一面に霜が付着しワイパーでの拭き取りはもちろん、プラスチック片でのかき落しも困難であつた。

なお、「ハイビスワコール」は和光純薬工業(株)の登録商標である。

比較例

メタノール 200 部、エチレングリコール 100 部、プロピレングリコール 150 部からなる均一組成 60 部をエアゾール缶に充填した後常法によりフロンガス 40 部を充填してエアゾール組成液を調製し実施例 8. と同様に自動車のフロントガラスに塗布して凍結防止効果を調べたが、一夜放

置後本組成を塗布しなかつた部分と同様一面に霜が付着しワイパーでの拭き取りはもちろんプラスチック片でのかき落しも困難であつた。

特許出願人 小池化学株式会社

特許出願人 和光純薬工業株式会社